

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

X  
3-8

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-010943

(43)Date of publication of application : 13.01.1995

(51)Int.Cl.

C08F299/02

(21)Application number : 05-156522

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 28.06.1993

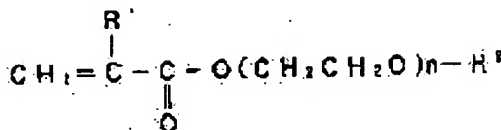
(72)Inventor : UYEYASU JUNKO  
KADOI TOSHIO

## (54) PRODUCTION OF WATER-SOLUBLE COPOLYMER

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a simple and easy method for producing a water-sol. copolymer wherein a mixture contg. a carboxylated monomer and a monomer having a polyethylene glycol chain is polymerized in emulsion or suspension in water under the control of mol.wt.

**CONSTITUTION:** A monomer mixture comprising 0.05-30 pts.wt. carboxylated monomer, 1-60 pts.wt. monomer of the formula (wherein R<sup>1</sup> is H or methyl; R<sup>2</sup> is 1-4C alkyl or phenyl; and (n) is an integer of 2 or higher), and 20-99 pts.wt. monomer copolymerizable with the foregoing monomers is polymerized in emulsion or suspension in water in the presence of a chain transfer agent and by using an azoic polymn. initiator.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.09.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.08.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3051281

[Date of registration] 31.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-14985

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 16.09.1999

[Date of extinction of right]

文献 1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-10943

(43) 公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int.Cl.  
C 0 8 F 299/02識別記号  
MRS 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-156522

(22) 出願日 平成5年(1993)6月28日

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社  
東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 上保 淳子

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 角井 寿雄

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

(54) 【発明の名称】 水溶性コポリマーの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 カルボキシル基含有モノマーとポリエチレングリコール鎖を有するモノマーを含むモノマー混合物を、分子量をコントロールしながら水中で乳化重合または懸濁重合する簡易な水溶性コポリマーの製造方法を提供する。

\*

\* 【構成】 (A) カルボキシル基含有モノマー 0.0  
5~30重量部(B) 下記一般式(1)で示されるモノマー  
1~60重量部

【化1】



(式中、R<sup>1</sup> は水素又はメチル基であり、R<sup>2</sup> は水素、炭素数1~4のアルキル基又はフェニル基であり、nは2以上の整数である。)

(C) これらと共重合可能なモノマー 2  
0~99重量部  
からなるモノマー混合物を、連鎖移動剤の存在下、アゾ

系重合開始剤で、水中で乳化重合または懸濁重合することを特徴とする水溶性コポリマーの製造方法。

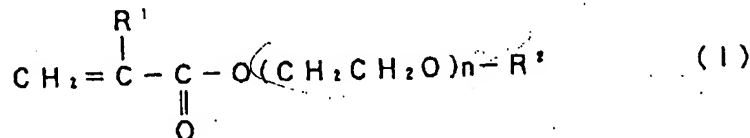
【効果】 分子量のコントロールが容易で、生成ポリマーを水溶液で得る場合に溶剤を置換する工程を必要としない簡易な製造方法が提供される。

【特許請求の範囲】

\* \* 【請求項1】

- (A) カルボキシル基含有モノマー 0.05～30重量部  
 (B) 下記一般式(1)で示されるモノマー 1～60重量部

【化1】



(式中、R<sup>1</sup> は水素又はメチル基であり、R<sup>2</sup> は水素、10×2以上の整数である。) 炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基であり、nは※

(C) これらと共重合可能なモノマー 20～99重量部

からなるモノマー混合物を、モノマー混合物100重量部に対して0.01～10重量部の連鎖移動剤の存在下、モノマー混合物100重量部に対して0.05～5重量部の重合開始剤で、水中で乳化重合または懸濁重合する工程を含むことを特徴とする水溶性コポリマーの製造方法。

【請求項2】 重合開始剤がアゾ系開始剤であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 乳化剤が、ポリオキシエチレン単位を含む乳化剤であることを特徴とする請求項1又は2記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水溶性コポリマーの製造方法に関する。更に詳しくは(メタ)アクリル系モノマーを主成分とする水系の粘着剤、特にセラミック成形用バインダーとして有用な水溶性コポリマーの製造方法に関するものである。

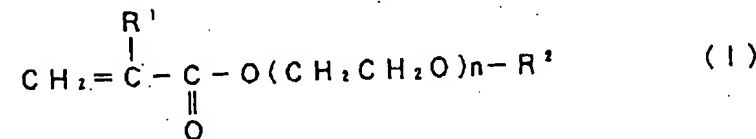
【0002】

【従来の技術】これまで、カルボキシル基含有モノマー及びポリエチレングリコール鎖を有するモノマーを含むモノマー混合物を水中で乳化重合する方法として、特開昭60-122770号及び特開平1-111769号があるが、重合開始剤のみで分子量をコントロールする方法なので、コントロールが難しく、生成コポリマーの分子量が大きく変動するという問題がある。また、特開平3-239709号もカルボキシル基含有モノマー及★

- (A) カルボキシル基含有モノマー 0.05～30重量部  
 (B) 下記一般式(1)で示されるモノマー 1～60重量部

【0005】

☆☆【化2】



【0008】(式中、R<sup>1</sup> は水素又はメチル基であり、R<sup>2</sup> は水素、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基◆

(C) これらと共重合可能なモノマー 20～99重量部

★ポリエチレングリコール鎖を有するモノマーを含むモノマー混合物の乳化重合を記載しているが、実質的には、水単独ではなく水溶性有機溶媒と水との混合溶媒を使用した溶液重合に関する技術なので、水単独での乳化重合で分子量をコントロールするための具体的な技術は記載されていない。一方、特開平2-274777号及び特開平4-50208号は、重合開始剤によらずに連鎖移動剤を使用して分子量をコントロールする、モノマー混合物の水中での乳化重合法を記載しているが、ポリエチレングリコール鎖を有するモノマーを含まず、かかるモノマーを含むモノマー混合物の水中での乳化重合に関する具体的な技術は記載されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、カルボキシル基含有モノマーとポリエチレングリコール鎖を有するモノマーを含むモノマー混合物を、分子量をコントロールしながら水中に乳化重合または懸濁重合する簡易な方法を提供することを目的とする

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、カルボキシル基含有モノマーとポリエチレングリコール鎖を有するモノマーを含むモノマー混合物を水中で乳化重合または懸濁重合するに際し、連鎖移動剤及び特定量の重合開始剤を使用することによって、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

からなるモノマー混合物を、モノマー混合物100重量部に対して0.01~10重量部の連鎖移動剤の存在下、モノマー混合物100重量部に対して0.05~5重量部の重合開始剤で、水中で乳化重合または懸濁重合する工程を含むことを特徴とする水溶性コポリマーの製造方法の発明である。上記のように、従来、カルボキシル基含有モノマー及びポリエチレングリコール鎖を有するモノマーを含むモノマー混合物を、簡易に分子量をコントロールしながら水中で乳化重合または懸濁重合する方法は存在しなかった。本発明は、特定量の連鎖移動剤と重合開始剤を組み合わせることにより、分子量コントロールの容易化と、生成コポリマーを最終的に水溶液にする必要がある場合に重合後の溶媒置換を不要にした発明である。

【0007】本発明で用いるカルボキシル基含有モノマー（成分(A)）は、コポリマー中で最も親水性の高いモノマーであり、水溶性ポリマーを製造する際の必須成分である。かかるカルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。本発明で用いるポリエチレングリコール鎖を有するモノマー（成分(B)）は、親水性であり、成分(A)の繰り返し単位の割合を低くする場合に、成分(A)に代わって、生成コポリマーに水溶性を付与する。かかる成分(B)としては、上記一般式(1)において、nが好ましくは2~40、より好ましくは4~25のものが挙げられる。具体的には、フェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0008】上記2種のモノマーと共重合可能なモノマー（成分(C)）としては、炭素数1~8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル、炭素数1~4のアルキレン基を有する(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル、アミノ基含有(メタ)アクリル酸エステル、アクリロニトリル、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、エチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル及びN-ビニルピロリドン等が挙げられる。炭素数1~8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられ、炭素数1~4のアルキレン基を有する(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルの具体例としては、メトキシメチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エキトキシメチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、エキトシブ

チル(メタ)アクリレート、n-ブトキシメチル(メタ)アクリレート、n-ブトキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられ、アミノ基含有(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0009】本発明で用いる成分(A)の量は、成分(B)及び成分(C)の3成分の合計を100重量部とした場合、0.1~30重量部、好ましくは1~20重量部である。0.1重量部未満では水溶性が低下し、30重量部を越えると乳化重合または懸濁重合が良好に進行しないからである。また、成分(B)の量は、1~60重量部、好ましくは5~30重量部である。1重量部未満では水溶性が低下し、60重量部を越えると生成ポリマーが粘着性を発揮しないからである。成分(C)の量は、20~99重量部である。20重量部未満では生成ポリマーが粘着性を発揮せず、99重量部を越えるとポリマーの水溶性が低下したりする。

【0010】本発明で使用する開始剤はアゾ系重合開始剤及び過酸化物系開始剤があげられるが、好ましくはアゾ系開始剤がよい。成分(A)が少なく成分(B)が多い組合せて過酸化物系開始剤を使用すると、重合中にゲル化が起こり、良好な水溶性ポリマーが得られないからである。アゾ系重合開始剤は、水溶性、油溶性のいずれであってもよい。水溶性アゾ開始剤としては、アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)塩酸塩、アゾビス(2-イミダゾリン2-イル)プロパン塩酸塩、アゾビス(2-メチルプロピオン酸アミド)2氷塩等のアゾアミド化合物、アゾビス(2-メチルプロパン)等のアルキルアゾ化合物、アゾビス(4-シアノ吉草酸)等のアゾシアノ化合物等が挙げられる。また、油溶性アゾ開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソブチルバレロニトリル、アゾビスシアノペンタン酸等が挙げられる。過酸化物系開始剤も水溶性、油溶性いずれでもよく、水溶性過酸化物系開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等があげられる。油溶性過酸化物系開始剤としては、過酸化ベンゾイル等があげられる。上記開始剤は任意の量で使用する事ができるが、モノマー100重量部に対して0.05~5重量部、好ましくは0.1~2重量部使用するのがよい。

【0011】本発明で使用する連鎖移動量は特に限定されないが、連鎖移動定数が高いチオールが好ましい。具体的には、1-ドデカンチオール、1-ブタンチオール、エタンチオール、2-プロパンチオール、ヒドロキシエチルチオール、カルボキシ含有チオール等が挙げられる。また、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、四塩化炭素等のハロゲン化炭素類を使用してもよい。かかる連鎖移動剤は、任意の量で使用する事ができるが、モノマー100重量部に対して0.05~10重量部、好ましくは0.1~5重量部

使用するのがよい。10重量部を越えて使用すると、重合率が低下し過ぎて好ましくない。以上のような重合開始剤及び連鎖移動剤を以上の量で使用すると、重量平均分子量が数千〜数百万、好ましくは5万〜30万である水溶性コポリマーを得ることができる。生成コポリマーの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、標準物質を用いて容易に測定できる。また、本発明で用いる乳化剤としては、ポリエチレンオキシド鎖を有するアニオン性及び非イオン性乳化剤が挙げられる。アニオン性乳化剤としては、以下の式に示したものの等が挙げられる。



(式中、Rはアルキル基、モノアルキルフェニル、ジアルキルフェニル、アルキルジフェニル基、ポリスチルフェニル、アルキルアリル、ポリベンジンフェニル基を表し、Mはナトリウム、カリウム、アンモニウムを表し、nは1〜30の整数を表す。)

かかるアニオン性乳化剤は、構造中に反応性の二重結合を有する乳化剤であってもよい。非イオン性乳化剤としては、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等が挙げられる。なお、アニオン性乳化剤と非イオン性乳化剤は併用して使用しても良い。上記乳化剤は任意の量で使用することができるが、モノマー100重量部に対して1.0〜2.0重量部、好ましくは2〜10重量部使用するのがよい。1重量部以下では重合が良好に行えない。本発明の製造方法を懸濁重合で行う場合には、乳化剤を懸濁安定剤として使用することになる。

【0012】本発明においては重合溶媒は水である。これは、本発明の生成コポリマーをセラミック成形用水系バインダーとして使用する場合に特に有意義である。有機溶媒を重合に使用する場合には溶媒置換のために重合溶媒を除去する工程が必要になるが、本発明の場合にはかかる工程が不要だからである。水の使用量は、モノマー100重量部に対して10〜55重量部、好ましくは40〜50重量部使用するのがよい。

【0013】本発明の重合条件は、目的とするコポリマーの性状により幅広く変動させることができる。しかしながら、好ましくは重合温度50〜100℃、より好ましくは65〜90℃で行われる。また、モノマー混合物は連鎖移動剤とともに、重合開始剤を添加した水中に滴下することによって行うのが好ましい。滴下時間は好ましくは1〜4時間、より好ましくは2〜3時間であって、総重合時間は好ましくは3〜6時間、より好ましくは4〜5時間である。本発明の方法により製造されるコポリマーは、接着剤、粘着剤、セラミックス成形用バインダー、無機繊維用バインダー、分散剤、コーティング剤として使用でき、重合後は使用目的に応じた処理を行う。例えば、本発明の生成コポリマーをセラミック成形

用水系バインダーとして使用する場合、生成コポリマーの一部又は全部を塩基で、pH6〜10に中和してエマルジョンを破壊し、水溶液とする。中和に使用する塩基としては、アミン、水酸化アルカリ、アンモニウム水等が挙げられる。アミンの具体例としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、ジメチルアミプロパノール等の水酸基含有アミンのほかモルホリン等が挙げられる。また水酸化アルカリとしては、水酸ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。次に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定するものではない。なお、実施例に示した「部」及び「%」はいずれも重量基準である。

【0014】

【実施例】

#### 実施例1

攪拌機、温度計、冷却管、窒素導入管、混合モノマー滴下ロートを備えたセバブルフラスコに蒸留水、乳化剤としてポリオキシエチレンポリスチルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩(ハイテノールNF-13、第一工業製薬製)5部及び重合開始剤としてアゾビス(2メチルプロピオンアミジン)塩酸塩(和光純薬製:商品名V-50)を0.25部仕込み、窒素導入管より窒素を導入し、フラスコ内を窒素雰囲気にした。次に混合モノマー滴下ロートへアクリル酸2部、アクリル酸メチル68部、アクリル酸ブチル15部、メトキシポリエチレングリコール(n=9)メタクリレート15部と、連鎖移動剤としてドデシルメルカプタン0.1重量部を混合モノマーとして仕込んだ。フラスコの内温を75℃を調節しながら混合モノマーを3時間かけて滴下し、さらに80℃で1時間加熱して冷却した。アンモニウム水でpH7.5に中和した後、蒸留水で希釈調整して、固形分濃度30%、重量平均分子量20万の水溶性コポリマーを得た。

#### 【0015】実施例2

乳化剤としてポリオキシエチレンジアルキルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩(ハイテノールNE-15、第一工業製薬製)5部、混合モノマーをアクリル酸10部、アクリル酸メチル60部、アクリル酸ブチル15部、メトキシポリエチレングリコール(n=9)メタクリレート15部、連鎖移動剤としてドデシルメルカプタン0.7部に変えた以外は実施例1と同じ条件で、重合、中和及び希釈を行った。固形分濃度20%、重量平均分子量7万の水溶性コポリマーを得た。

#### 実施例3

混合モノマーをアクリル酸0.1部、アクリル酸メチル44.9部、アクリル酸ブチル15部、メトキシポリエチレングリコール(n=9)メタクリレート40部に変えた以外は実施例1と同じ条件で、重合、中和及び希釈を行った。固形分濃度30%、重量平均分子量で10万の水

溶性コポリマーを得た。

#### 【0016】実施例4

混合モノマーをアクリル酸15部、アクリル酸メチル60部、アクリル酸ブチル20部、メトキシポリエチレングリコール(n=9)メタクリレート5部に変えた以外は実施例2と同じ条件で、重合、中和及び希釈を行った。固形分濃度20%、重量平均分子量で15万の水溶性コポリマーを得た。

#### 実施例5

開始剤をアゾイソブチロニトリルに変えた以外は実施例1と同じ条件で、重合、中和及び希釈を行った。固形分濃度30%、重量平均分子量25万の水溶性コポリマーを得た。

#### 実施例6

開始剤を過硫酸アンモニウムに変え、混合モノマーをアクリル酸5部、アクリル酸メチル60部、アクリル酸ブチル20部、メトキシポリエチレングリコール(n=9)メタクリレート15部に変えた以外は実施例1と同じ条件で重合を行った。その結果、合成途中でコポリマーの粘度が高くなつた攪拌効率が悪くなったが、アンモニア水でpH7.5に中和した後、蒸留水で希釈調節して、固形分濃度25%、重量平均分子量25万の水溶性コポリマーを得た。

#### 比較例1

連鎖移動剤を使用しなかった以外は実施例1と同じ条件で重合を行った。その結果、生成コポリマーは重合中にゲル化しなかったものの中和後にゲル化し、良好なコポリマーが得られなかった。

#### 【0017】応用例

実施例1～6で得られた水溶性ポリマーを用いて生シ\*30

トを作製した。焼結助剤MgO、CaO4%配合96%アルミナ(昭和電工製AL-45)200gに実施例1～6の水溶性ポリマー、消泡剤及び水をスラリー粘度が1～5万cPとなるように適量に加え、ボールミルにより分散混合した。得られたスラリーをシリコンコーティングポリエステルフィルム上にドクタープレート1.2mmでシート状に成形した。これを45℃で2時間、80℃で1時間乾燥し、その際の生シートの成形性、生シートの表面状態及び柔軟性を評価した。更に、この生シートを再び上記配合量と同量の水を加え、その生シートの再溶解性を以下の基準に従って評価した。

#### 【0018】(成形性)

○:シリコンコーティングポリエステルフィルムから容易に剥離し、ヒビ割れのないシートが得られる。

△:少しヒビ割れのあるシートになる。

×:ヒビ割れてシート状にならない。

#### (柔軟性)

○:生シートをφ20mmの丸棒に巻くことができる。

×:生シートをφ20mmφの丸棒に巻くことができない。

#### (表面状態)

○:生シート表面から滑らかで凝集物がない。

×:生シート表面が粗く凝集物がある。

#### (再溶解性)

○:生シートが水又はアンモニア水に容易に分散する。

×:生シートが水又はアンモニア水に分散しないか分散しても凝集物がある。

評価結果を表-1に示した。

#### 【0019】

【表1】

表-1

| 水溶性ポリマー | 添加量(g) | 成形性 | 柔軟性 | 表面状態 | 再溶解性 |
|---------|--------|-----|-----|------|------|
| 実施例1品   | 8.0    | ○   | ○   | ○    | ○    |
| 実施例2品   | 7.0    | ○   | ○   | ○    | ○    |
| 実施例3品   | 7.0    | △   | ○   | ○    | ○    |
| 実施例4品   | 7.0    | ○   | ○   | ○    | ○    |
| 実施例5品   | 6.0    | ○   | ○   | ○    | ○    |
| 実施例6品   | 7.0    | △   | ○   | ×    | ○    |

【0020】良い評価の生シートは脱脂、焼結すると、高密度、高強度の焼結体得られた。

【発明の効果】本発明により、少量の重合開始剤でも分子量のコントロールが容易で、火気に対する危険性及び

大気汚染のおそれがよく、更に、生成コポリマーを水溶液で得る必要がある場合には溶剤を留去等により除去して水に置換する工程がない簡易な水溶性コポリマーの製造方法が提供される。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-010943

(43)Date of publication of application : 13.01.1995

(51)Int.Cl.

C08F299/02

(21)Application number : 05-156522

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 28.06.1993

(72)Inventor : UEYASU JUNKO  
KADOI TOSHIO

## (54) PRODUCTION OF WATER-SOLUBLE COPOLYMER

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a simple and easy method for producing a water-sol. copolymer wherein a mixture contg. a carboxylated monomer and a monomer having a polyethylene glycol chain is polymerized in emulsion or suspension in water under the control of mol.wt.

CONSTITUTION: A monomer mixture comprising 0.05-30 pts.wt. carboxylated monomer, 1-60 pts.wt. monomer of the formula (wherein R1 is H or methyl; R2 is 1-4C alkyl or phenyl; and (n) is an integer of 2 or higher), and 20-99 pts.wt. monomer copolymerizable with the foregoing monomers is polymerized in emulsion or suspension in water in the presence of a chain transfer agent and by using an azoic polymn. initiator.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.09.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.08.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]



[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3051281

[Date of registration] 31.03.2000

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection] 11-14985

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection] 16.09.1999

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the manufacture method of a water-soluble copolymer. Furthermore, it is related with the binder of the drainage system which makes an acrylic (meta) monomer a principal component in detail, especially the manufacture method of a water-soluble copolymer useful as a binder for ceramic fabrication.

[0002]

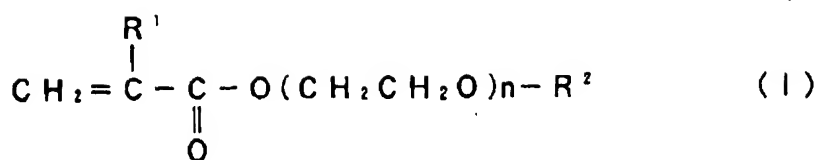
[Description of the Prior Art] Until now, as a method of carrying out the emulsion polymerization of the monomer mixture containing the monomer which has a carboxyl group content monomer and a polyethylene-glycol chain underwater, although there are JP,60-122770,A and JP,1-111769,A, since it is the method of controlling molecular weight only by the polymerization initiator, there is a problem of control being difficult and changing the molecular weight of a generation copolymer sharply. moreover - - although the emulsion polymerization of the monomer mixture containing the monomer in which JP,3-239709,A also has a carboxyl group content monomer and a polyethylene-glycol chain is indicated -- substantial -- water -- the concrete technology for controlling molecular weight by the water independent emulsion polymerization, since it is the technology about the solution polymerization which was not independent and used the mixed solvent of a water-soluble organic solvent and water is not indicated On the other hand, although JP,2-274777,A and JP,4-50208,A have indicated the underwater emulsion-polymerization method of the monomer mixture which controls molecular weight using a chain transfer agent, without being based on a polymerization initiator, the concrete technology about the underwater emulsion polymerization of the monomer mixture containing this monomer is not indicated excluding the monomer which has a polyethylene-glycol chain.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention aims at offering an emulsion polymerization or the simple method of carrying out a suspension polymerization underwater, controlling molecular weight for the monomer mixture containing a carboxyl group content monomer and the monomer which has a polyethylene-glycol chain. [0004]

[Means for Solving the Problem] This invention persons find out that the above-mentioned purpose can attain underwater the monomer mixture containing a carboxyl group content monomer and the monomer which has a polyethylene-glycol chain an emulsion polymerization or by facing carrying out a suspension polymerization and using a chain transfer agent and the polymerization initiator of the amount of specification, and came to complete this invention. That is, this invention is (A) carboxyl group content monomer. Monomer shown by the 0.05 - 30 weight (section B) following general formula (I) 1 - 60 weight section [0005]

[Formula 2]



[0006] (R1 is hydrogen or a methyl group among a formula, R2 is the alkyl group or phenyl group of hydrogen and carbon numbers 1-4, and n is two or more integers.)

(C) Monomer in which these and copolymerization are possible About the monomer mixture which consists of the 20 - 99 weight section, it is the polymerization initiator of 0.05 - 5 weight section to the bottom of existence of the chain transfer agent of 0.01 - 10 weight section, and the monomer mixture 100 weight section to the monomer mixture 100 weight section, and is invention of the manufacture method of the water-soluble copolymer characterized by including underwater an emulsion polymerization or the process which carries out a suspension polymerization. As mentioned above, the emulsion polymerization or the method of carrying out a suspension polymerization did not exist conventionally the monomer mixture containing the monomer which has a cull BOKIMORU machine content monomer and a polyethylene-glycol chain underwater, controlling molecular weight simply. This inventions are easy-izing of molecular weight control, and invention which made solvent substitution after a polymerization unnecessary when a generation copolymer finally needed to be made into solution by combining the chain transfer agent and polymerization initiator of the amount of specification.

[0007] The carboxyl group content monomer (component (A)) used by this invention is a hydrophilic high monomer most in a copolymer, and is an indispensable component at the time of manufacturing water-soluble polymer. As this carboxyl group content monomer, an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, a cron ton acid, a maleic acid, a fumaric acid, etc. are mentioned. The monomer (component (B)) which has the polyethylene-glycol chain used by this invention is hydrophilic, and when the rate of the repeat unit of a component (A) needs to be made low, it gives water solubility to a generation copolymer instead of a component (A). as this component (B) -- the above-mentioned general formula (I) -- setting -- n -- desirable -- 2-40 -- the thing of 4-25 is mentioned more preferably Specifically, phenoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, methoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0008] As the two above-mentioned sorts of monomers, and a monomer (component (C)) which can be copolymerized, the acrylic-acid alkyl ester which has the alkyl group of carbon numbers 1-8 (meta), the acrylic-acid alkoxy alkyl ester which has the alkylene machine of carbon numbers 1-4 (meta), an amino-group content (meta) acrylic ester, acrylonitrile, an acrylamide, N-methylacrylamide, styrene, an alpha methyl styrene, ethylene, a vinyl chloride, vinyl acetate, N vinylpyrrolidone, etc. are mentioned. As an example of acrylic-acid alkyl ester of having the alkyl group of carbon numbers 1-8 (meta) Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, etc. are mentioned. As an example of acrylic-acid alkoxy alkyl ester of having the alkylene machine of carbon numbers 1-4 (meta) Methoxymethyl (meta) acrylate, methoxy ethyl (meta) acrylate, EKITOSHI methyl (meta) acrylate, ethoxy ethyl (meta) acrylate, An EKITOSHI butyl (meta) ant crate, n-butoxy methyl (meta) acrylate, n-butoxy ethyl (meta) acrylate etc. is mentioned and dimethylaminoethyl (meta) acrylate, diethylaminoethyl (meta) acrylate, etc. are mentioned as an example of an amino-group content (meta) acrylic ester.

[0009] the case where the amount of the component (A) used by this invention makes the sum total of three components of a component (B) and a component (C) the 100 weight sections -- 0.1 - 30 weight section -- fond -- making -- it is 1 - 20 weight section It is because an emulsion polymerization or a suspension polymerization will not advance good under in the 0.1 weight section if water solubility falls and 30 weight sections are exceeded. moreover, the amount of a component (B) -- 1 - 60 weight section -- it is 5 - 30 weight section preferably It is because generation polymer will not demonstrate

adhesiveness under in 1 weight section if water solubility falls and 60 weight sections are exceeded. The amount of a component (C) is 20 - 99 weight section. Under in 20 weight sections, if generation polymer does not demonstrate adhesiveness but exceeds 99 weight sections, the water solubility of polymer will fall.

[0010] The initiator used by this invention has a preferably good azo system initiator, although an azo system polymerization initiator and a peroxide system initiator are raised. It is because gelling will take place during a polymerization and good water-soluble polymer will not be obtained, if a component (B) uses [ a component (A) ] a peroxide system initiator in many combination few. Azo system polymerization initiators may be water-soluble and oil-soluble any. As a water-soluble azo initiator, azo cyano compounds, such as alkyl azo compounds, such as azo amide compounds, such as an azobis (2-methyl propione amidine) hydrochloride, an azobis (2-imidazoline 2 IRU) propane hydrochloride, and azobis (2-methyl propionic-acid amide) 2 monohydrate, and azobis (isobutane), and azobis (4-cyano valeric acid), etc. are mentioned. Moreover, as an oil-soluble azo initiator, an azobisisobutyronitril, AZOBIZU isobutyl valeronitrile, an azobis cyano pentanoic acid, etc. are mentioned. a peroxide system initiator -- water solubility -- oil-soluble -- any are sufficient and an ammonium persulfate, potassium persulfate, etc. are raised as a water-soluble peroxide system initiator A benzoyl peroxide etc. is raised as an oil-soluble peroxide system initiator. Although the above-mentioned initiator can be used in an arbitrary amount, it is good 0.05 - 5 weight section and to carry out 0.1-2 weight section use preferably to the monomer 100 weight section.

[0011] Although especially the chain movement magnitude used by this invention is not limited, a thiol with a large chain transfer constant is desirable. Specifically, 1-dodecane thiol, 1-butane thiol, ethanethiol, 2-propane thiol, a hydroxyethyl thiol, a carboxy content thiol, etc. are mentioned. Moreover, you may use halocarbons, such as alcohols, such as a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, and a carbon tetrachloride. Although this chain transfer agent can be used in an arbitrary amount, it is good 0.05 - 10 weight section and to carry out 0.1-5 weight section use preferably to the monomer 100 weight section. Conversion falls too much and is not desirable if it is used exceeding 10 weight sections. If the above polymerization initiators and chain transfer agents are used in the above amount, weight average molecular weight can obtain thousands - a-1 million number, and the water-soluble copolymer that are 50,000-300,000 preferably. The molecular weight of a generation copolymer can be easily measured by the gel permeation chromatography using the standard substance. Moreover, as an emulsifier used by this invention, anionic and the non-ionicity emulsifier which have a polyethylene-oxide chain are mentioned. What was shown in the following formulas as an anionic emulsifier is mentioned.

$R-O-(CH_2CH_2O)_n-SO_2M$  (R expresses an alkyl group, a monoalkyl phenyl, a dialkyl phenyl, an alkyl diphenyl machine, a police chill phenyl, alkyl aryl, and a poly benzine phenyl group among a formula, M expresses sodium, a potassium, and ammonium, and n expresses the integer of 1-30.)

This anionic emulsifier may be an emulsifier which has a reactant double bond in structure. As a non-ionicity emulsifier, polyethylene glycol fatty acid ester, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, etc. are mentioned. In addition, you may use together and use an anionic emulsifier and a non-ionicity emulsifier. Although the above-mentioned emulsifier can be used in an arbitrary amount, it is good 1.0 - 20 weight section and to carry out 2-10 weight section use preferably to the monomer 100 weight section. A polymerization cannot be performed good below in 1 weight section. An emulsifier can be **\*\* (ed)** to use it as a suspension stabilizer when performing the manufacture method of this invention by the suspension polymerization.

[0012] In this invention, a polymerization solvent is water. This is significant especially when using the generation copolymer of this invention as a ceramic fabrication water-system binder. It is because this process is unnecessary in the case of this invention although the process which distills off a polymerization solvent for solvent substitution is needed in using an organic solvent for a polymerization. It is good 10 - 55 weight section and that the amount of the water used carries out 40-50 weight section use preferably to the monomer 100 weight section.

[0013] The polymerization conditions of this invention can be broadly fluctuated according to the character of the copolymer made into the purpose. However, it is more preferably carried out at 65-90

degrees C the polymerization temperature of 50-100 degrees C. Moreover, as for monomer mixture, it is desirable to carry out by being dropped at underwater [ which added the polymerization initiator with the chain transfer agent ]. A drop time is 2 - 3 hours more preferably for 1 to 4 hours, and the total polymerization time is 4 - 5 hours more preferably for 3 to 6 hours. The copolymer manufactured by the method of this invention can be used as adhesives, a binder, the binder for ceramic fabrication, the binder for inorganic fibers, a dispersant, and a coating agent, and after a polymerization performs processing according to the purpose of use. For example, when using the generation copolymer of this invention as a ceramic fabrication water-system binder, it is a base, a part or all of a generation copolymer is neutralized to pH 6-10, an emulsion is destroyed, and it considers as solution. An amine, hydroxylation alkali, aqueous ammonia, etc. are mentioned as a base used for neutralization. As an example of an amine, morpholines besides a hydroxyl-group content amine etc., such as a monoethanolamine, a diethanolamine, a triethanolamine, a monoisopropanolamine, N-methylethanol amine, and dimethylamine propanol, are mentioned. Moreover, sodium hydroxide, a potassium hydroxide, etc. are mentioned as hydroxylation alkali. Next, although an example explains this invention, this invention is not limited to these. In addition, each the "section" and "%" which were shown in the example are weight criteria.

[0014]

[Example]

It is distilled water and an emulsifier to the separable flask equipped with example 1 stirrer, the thermometer, the cooling pipe, the nitrogen introduction pipe, and the mixed monomer dropping funnel. Nitrogen was introduced for the azobis (2 methyl propione amidine) hydrochloride (Wako Pure Chem make : tradename V-50) from 0.25 section preparation and the nitrogen introduction pipe as the polyoxyethylene PORISUCHIRUFENIRU ethersulfate ammonium-salt (high tenor NF-13, Dai-Ichi Kogyo Seiyaku make) 5 section and a polymerization initiator, and the inside of a flask was made into nitrogen-gas-atmosphere mind. next, a mixed monomer dropping funnel -- as the acrylic-acid 2 section, the methyl-acrylate 68 section, the butyl-acrylate 15 section, the methoxy polyethylene-glycol (n= 9) methacrylate 15 section, and a chain transfer agent -- a blunder -- the sill mercaptan 0.1 polymerization section was taught as a mixed monomer The mixed monomer was dropped over 3 hours, adjusting 75 degrees C for \*\* among flasks, and at 80 more degrees C, it heated for 1 hour and cooled. After aqueous ammonia neutralized to pH 7.5, dilution regulation was carried out with distilled water, and the water-soluble copolymer of 30% of solid-content concentration and weight average molecular weight 200,000 was obtained.

[0015] Except having changed the polyoxyethylene JIARUKIRUFENIRU ethersulfate ammonium-salt (high tenor NE-15, Dai-Ichi Kogyo Seiyaku make) 5 section and the mixed monomer into the acrylic-acid 10 section, the methyl-acrylate 60 section, the butyl-acrylate 15 section, and the methoxy polyethylene-glycol (n= 9) methacrylate 15 section as example 2 emulsifier, and having changed into the dodecyl-mercaptan 0.7 section as a chain transfer agent, it is the same conditions as an example 1, and a polymerization, neutralization, and dilution were performed. The water-soluble copolymer of 20% of solid-content concentration and weight average molecular weight 70,000 was obtained.

Except having changed the example 3 mixture monomer into the acrylic-acid 0.1 section, the methyl-acrylate 44.9 section, the butyl-acrylate 15 section, and the methoxy polyethylene-glycol (n= 9) methacrylate 40 section, it is the same conditions as an example 1, and a polymerization, neutralization, and dilution were performed. The water-soluble copolymer of 100,000 was obtained with 30% of solid-content concentration, and weight average molecular weight.

[0016] Except having changed the example 4 mixture monomer into the acrylic-acid 15 section, the methyl-acrylate 60 section, the butyl-acrylate 20 section, and the methoxy polyethylene-glycol (n= 9) methacrylate 5 section, it is the same conditions as an example 2, and a polymerization, neutralization, and dilution were performed. The water-soluble copolymer of 150,000 was obtained with 20% of solid-content concentration, and weight average molecular weight.

Except having changed example 5 initiator into azo-isobutyro-dinitrile, it is the same conditions as an example 1, and a polymerization, neutralization, and dilution were performed. The water-soluble

copolymer of 30% of solid-content concentration and weight average molecular weight 250,000 was obtained.

The polymerization was performed on the same conditions as an example 1 except having changed example 6 initiator into the ammonium persulfate, and having changed the mixed monomer into the acrylic-acid 5 section, the methyl-acrylate 60 section, the butyl-acrylate 20 section, and the methoxy polyethylene-glycol (n= 9) methacrylate 15 section. Consequently, although it is in the middle of synthetic and hatchet stirring efficiency became [ the viscosity of a copolymer ] high bad, after aqueous ammonia neutralized to pH 7.5, dilution regulation was carried out with distilled water, and the water-soluble copolymer of 25% of solid-content concentration and weight average molecular weight 250,000 was obtained.

The polymerization was performed on the same conditions as an example 1 except having not used example of comparison 1 chain transfer agent. Consequently, although the generation copolymer was not gelled during the polymerization, it was gelled after neutralization, and a good copolymer was not obtained.

[0017] The raw sheet was produced using the water-soluble polymer obtained in the application examples 1-6. sintering-acid MgO and 96% alumina (Showa Denko AL- 45) 200g of CaO4% combination -- the water-soluble polymer, the defoaming agent, and water of examples 1-6 -- slurry viscosity -- 10,000-50,000 -- in addition to the proper quantity, distributed mixture was carried out with the ball mill so that it might be set to cP The obtained slurry was fabricated by doctor plate 1.2mm in the shape of a sheet on silicon coating polyester film. This was dried at 80 degrees C by 45 degrees C for 1 hour for 2 hours, and the surface state and flexibility of the moldability of the raw sheet in that case and a raw sheet were evaluated. Furthermore, the water of the above-mentioned loadings and the amount of said was again added for this raw sheet, and the remelting nature of the raw sheet was evaluated in accordance with the following criteria.

[0018] (Moldability)

O : it exfoliates easily from silicon coating polyester film, and a sheet without a cracking crack is obtained.

\*\* : It becomes the sheet which has a cracking crack for a while.

x : It does not become cracking \*\*\*\*\* sheet-like.

(Flexibility)

O : a raw sheet can be wound around the phi20mm round bar.

x : A raw sheet cannot be wound around the round bar of phi20mphi.

(Surface state)

O : it is smooth from a raw sheet front face, and there is no aggregate.

x : A raw sheet front face is coarse and there is an aggregate.

(Remelting nature)

O : a raw sheet distributes easily to water or aqueous ammonia.

x : Even if it distributes whether a raw sheet distributes to water or aqueous ammonia, there is an aggregate.

The evaluation result was shown in Table -1.

[0019]

[Table 1]

Table - 1----- /\*\*\*\* (5) \*\*\*\*\* -- \*\*\*\*\* -- double Sui method \*\*\*\* \*\* (1)-  
 \*\*\*\* (1) -- "\*\*\*\*\* (8);----- - \*\*\*\*\* . \*\* I \* \* \* \* \* \* \* \* \* \*  
 \*\*\*\*\* . \*\* I \* \* \* \* \* \* \* \* \* \* - \*\*\*\*\* . \*\* I \* \* \* \* \* \* \* \* \* \*  
 \* \* \* \* \* - \*\*\*\*\* . \*\* I \* \* \* \* \* \* \* \* \* \* - \*\*\*\*\* office -- fortune . \*\* I \* \* \* \* \*

\*\*\*\*\* [0020] When the raw sheet of good evaluation was degreased and having been sintered, the sintered compact of high density and high intensity was obtained.

[Effect of the Invention] The manufacture method of a simple water-soluble copolymer without the process which removes a solvent by distilling off etc. and is replaced by water by this invention when fear of the danger as opposed to [ control of molecular weight is easy also for a small amount of

polymerization initiator, and ] fire, and air pollution is good and a generation copolymer needs to be further obtained in solution is offered.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

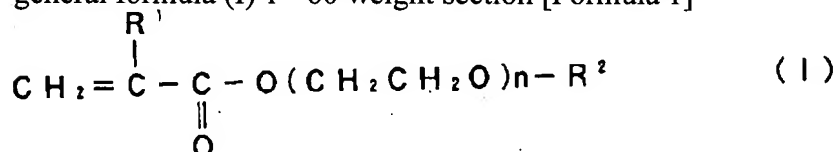
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

(A) Carboxyl group content monomer Monomer shown by the 0.05 - 30 weight (section B) following general formula (I) 1 - 60 weight section [Formula 1]



(R<sup>1</sup> is hydrogen or a methyl group among a formula, R<sup>2</sup> is the alkyl group or phenyl group of hydrogen and carbon numbers 1-4, and n is two or more integers.)

(C) Monomer in which these and copolymerization are possible The manufacture method of the water-soluble copolymer characterized by including underwater an emulsion polymerization or the process which carries out a suspension polymerization by the polymerization initiator of 0.05 - 5 weight section to the monomer mixture 100 weight section under existence of the chain transfer agent of 0.01 - 10 weight section for the monomer mixture which consists of the 20 - 99 weight section to the monomer mixture 100 weight section.

[Claim 2] The method according to claim 1 characterized by a polymerization initiator being an azo system initiator.

[Claim 3] The method according to claim 1 or 2 characterized by an emulsifier being an emulsifier containing a polyoxyethylene unit.

[Translation done.]